

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie
LA THÈSE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS VI

par

Simon CHOUMER

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

Spécialité : Chimie Appliquée

Sujet de la Thèse :

Étude de la corrosion des générateurs de vapeur
par les résidus de combustion du mazout lourd.

Soutenue le 18 mai 1971 devant la Commission d'Examen

MM. J. TALBOT Président
M. FAYARD }
A. ETIENNE } Examineurs

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie
LA THÈSE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS VI

par

Simon CHOUMER

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

Spécialité : Chimie Appliquée

Sujet de la Thèse :

Étude de la corrosion des générateurs de vapeur
par les résidus de combustion du mazout lourd.

Soutenue le 18 mai 1971 devant la Commission d'Examen

MM. J. TALBOT Président

M. FAYARD }
A. ETIENNE } Examineurs

ARTICLE PRINCIPAL

recoivent en partie
LA THÈSE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS VI

par

SIMON CHOMER

pour obtenir le titre de
DOCTEUR-INGÉNIEUR
Spécialité : Chimie Appliquée

Digitized by the Internet Archive
in 2026



Étude de la corrosion des générateurs de vapeur
par les résidus de combustion du mazout lourd.

Soutenue le 18 mai 1971 devant la Commission d'Examen

MM. J. TALBOT Président
M. FAYARD
A. ETIENNE Examinateurs

chaudière, échangeurs
réchauffeur d'air
corrosion
corrosion
par les gaz de combustion du mazout
à basse température

Étude de la corrosion humide à basse température des générateurs de vapeur par les résidus de combustion du mazout lourd^(*)

par

S. CHOUMER^(**)

Docteur-Ingénieur, Ingénieur Chimiste Industriel CNAM

1. — INTRODUCTION

Le développement croissant de l'utilisation des mazouts lourds dans les chaudières industrielles a conduit à l'étude systématique des phénomènes de corrosion qui y sont attachés.

La détérioration et la corrosion des surfaces d'échange dans les chaudières modernes compromettent leur rendement et leur durée, et une étude des publications sur ce sujet montre que les difficultés de ce genre sont connues pour un grand nombre de générateurs de vapeur fonctionnant au mazout lourd n° 2. Du fait de l'utilisation croissante des mazouts, particulièrement dans les chaudières à basse température de sortie des fumées, les récentes recherches ont mis l'accent sur la corrosion par les produits de combustion du mazout.

La corrosion à basse température des parties de la chaudière aux températures inférieures à 160 °C, est due à la condensation de l'acide sulfurique des fumées lorsque la température du métal est au-dessous du point de rosée acide; le responsable est le soufre contenu dans le combustible. Ce sont les zones froides de la chaudière (économiseur et réchauffeur d'air) qui sont affectées par ce type de corrosion.

De nombreux articles ont été écrits sur les aspects particuliers de la formation du trioxyde de soufre attribuée soit à l'oxydation du dioxyde de soufre par l'oxygène atomique produit durant la combustion [1], soit à l'action catalytique des oxydes de fer et de vanadium à des températures de l'ordre de 500-560 °C dans l'oxydation par l'oxygène de l'air [2].

Par des essais nombreux et des calculs, nous avons essayé d'établir une corrélation entre les points de rosée théorique et expérimental, la teneur en trioxyde de soufre dans les fumées, la courbe de corrosion obtenue à l'aide de la corrosion d'une sonde en acier doux placée dans le courant des fumées et la variation du courant de corrosion obtenu expérimentalement au potentiostat en fonction de la concentration en H₂SO₄. On peut ainsi estimer que la teneur en SO₃ des fumées est en relation directe avec la température de rosée et que cette dernière correspondrait à une concentration bien déterminée de l'acide sulfurique déposé, et par conséquent, à un taux de corrosion mesurable.

Les mesures ont été effectuées, soit sur chantier avec des générateurs de vapeur BABCOCK allant de 1,5 à 700 t/h de vaporisation, soit au laboratoire de la société BABCOCK-ATLANTIQUE.

(*) Extrait de la thèse soutenue le 18 mai 1971, pour l'obtention du titre de Docteur-Ingénieur, en Chimie appliquée, devant un jury formé des Professeurs J. TALBOT, Président, et M. FAYARD et A. ETIENNE, examinateurs.

(**) Ingénieur à la Société Babcock Atlantique.

2. — LES MAZOUTS

Les mazouts sont des combustibles liquides, dénommés huiles combustibles ou fuel-oil ou simplement fuel, extraits des pétroles bruts, des huiles

de goudron de houille ou de lignite, ou des schistes bitumeux.

On trouve en France, les variétés suivantes de mazout, domestique, léger, lourd n° 1 et lourd n° 2 dont les spécifications sont bien définies.

TABLEAU I
Eléments constitutifs du mazout lourd n° 2 autres que C et H

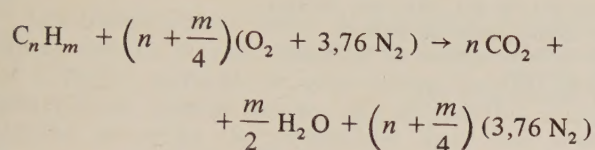
Eléments	Teneur	Origines et composants.
Oxygène	0,3 à 0,6 %	Acides tels que l'acide naphtalène carboxylique 2, des phénols et des éthers-oxydes.
Azote	0,1 à 0,3 %	Les mazouts californien et mexicain en sont riches ; ce sont des composés hétérocycliques tels que : pyridines, isoquinolines, des pyroles, indoles et carbazoles.
Chlore	0,1 à 2,0 %	Dans le mazout originaire du pétrole vénézuélien, sous forme de chlorures de sodium et de magnésium.
Soufre	0,5 à 7,0 %	Le soufre est sous forme de sulfures, de bisulfures, de mercaptans, d'hydrogène sulfuré, de thio-éléments ou encore il forme des ponts de réticulation entre les molécules organiques. Le soufre élémentaire est présent également.
Sodium	0,0 à 200 ppm	Le mazout vénézuélien est le plus riche en chlorure de sodium qui provient de la pollution par l'eau de mer et la nature du terrain pétrolifère.
Vanadium	0,0 à 600 ppm	La nature du terrain pétrolifère du Vénézuéla fournit des porphyrines à noyau vanadium, fer et nickel. Le vanadium peut également provenir de l'attaque des citernes d'acier.
Fer	1 à 100 ppm	L'attaque des citernes d'acier pollue le mazout en fer qui s'ajoute à celui des porphyrines à noyau de fer qui proviennent du terrain pétrolifère.
Nickel	1 à 50 ppm	L'attaque des fûts, citernes, pipelines, pollue le mazout en nickel, les porphyrines à noyau de nickel également.
Calcium Cuivre Magnésium Silicium	0,0 à 30 ppm	Ces éléments proviennent de l'attaque des récipients par le mazout et du terrain pétrolifère.
Aluminium Chrome Cobalt Plomb Manganèse Molybdène Potassium Etain Titane Zinc	0,0 à 10 ppm	Les différentes sources de pollution et la nature du terrain pétrolifère sont responsables de leur présence dans le mazout.

Les deux constituants principaux du mazout lourd n° 2, qui est le plus employé dans les chaudières de l'industrie, sont le carbone dont la teneur moyenne varie de 83 à 87 % et l'hydrogène de 10 à 12 %.

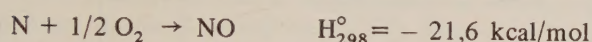
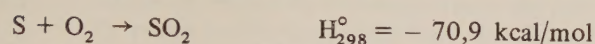
Nous avons constaté que les mazouts lourds n° 2 contiennent des quantités non négligeables d'autres éléments variables avec leur origine pétrolière; les principaux sont indiqués dans le tableau I.

Ces éléments sont oxydés en chaudière lors de la combustion du mazout.

On sait que la combustion neutre complète d'un hydrocarbure donne du dioxyde de carbone et de l'eau d'après l'équation :



Quant aux impuretés minérales, elles donnent des oxydes par les réactions suivantes :



Le vanadium, le nickel, le fer et le sodium, forment avec l'oxygène des oxydes complexes provoquant des corrosions à haute température.

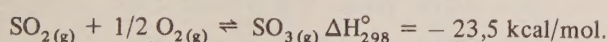
Les fumées sont donc composées, dans une combustion normale en chaudière, d'un grand volume d'azote, de dioxyde de carbone, de vapeur d'eau, d'oxygène et d'un peu de di- et trioxyde de soufre avec des traces de monoxyde de carbone et d'oxydes d'azote.

3. — FORMATION DE SO_3

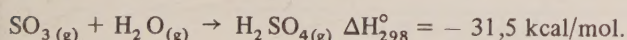
ET TEMPÉRATURE DE ROSÉE SULFURIQUE

3.1. — Formation de SO_3 .

Le trioxyde de soufre se formera par oxydation du dioxyde :



puis, avec la vapeur d'eau :



La conversion de SO_2 en SO_3 est une réaction d'équilibre bien connue qui existe dans l'intervalle des températures 200-1 000 °C [3]. Les essais de HEDLEY [4] et WITTINGHAM [1] ont montré que l'oxydation du SO_2 en SO_3 est possible dans la flamme par formation d'oxygène atomique.

Si l'on considère l'équilibre entre O_2 , SO_2 et SO_3 vers 1 000 °C pour un excès d'air de 10 % (environ 2 % d'oxygène) on constate que 2 % environ de SO_2 se transforment en SO_3 . Nos essais, décrits ci-après, donnent un taux de transformation qui varie de 0,1 à 5 % en fonction surtout de l'excès d'air.

On peut admettre que, lors de la condensation de l'acide, tout se passe comme si le liquide provenait de la condensation d'une vapeur sulfurique ayant la teneur en SO_3 et en vapeur d'eau des fumées, de sorte que la température de rosée correspond à la température à laquelle les premières gouttes d'acide sulfurique apparaissent.

L'équilibre entre $H_2 SO_4$ liquide et $H_2 SO_4$ gazeux peut être déterminé par la courbe d'équilibre d'un système à deux phases (gaz et liquide) à deux constituants, pour une pression déterminée.

A mesure que les parois sont de plus en plus froides, ce sont des vapeurs de plus en plus riches en eau qui se condensent et l'on voit que l'acide le plus concentré se condense dans les parties encore relativement chaudes du parcours des fumées.

La méthode de dosage adoptée est inspirée de celles de CORBETT B. [5], DIEHL et LUKS [6].

Les fumées sont aspirées à travers une canne de verre boro-silicaté, maintenue à 200 °C, afin d'éviter toute condensation. Un tampon de laine de quartz, placé à l'extrémité de la sonde, filtre la fumée et retient les suies. L'acide sulfurique est condensé vers 80-90 °C dans un serpentín thermostaté; un verre fritté (porosité 3) évite les entraînements vésiculaires d'acide. Le gaz résiduel (SO_2 , CO_2 , $H_2 O$, O_2 et N_2) barbote dans une solution oxydante (eau oxygénée ou iode) de manière à transformer quantitativement SO_2 en acide sulfurique. Après séchage des gaz, un compteur volumétrique est placé en fin de circuit (fig. 1).

L'acide sulfurique recueilli dans le condenseur 2 est dissous dans l'alcool isopropylique ou l'acétone et dosé volumétriquement au moyen de perchlorate de baryum en présence du Thorin ou du Sulfonazo III comme indicateur.

Le dioxyde de soufre est dosé par acidimétrie, après oxydation sous forme d'acide sulfurique à l'aide de la soude en présence d'un indicateur de pH ou encore, par oxydo-réduction à l'aide de thiosulfate de sodium en présence de Thiodène comme indicateur.

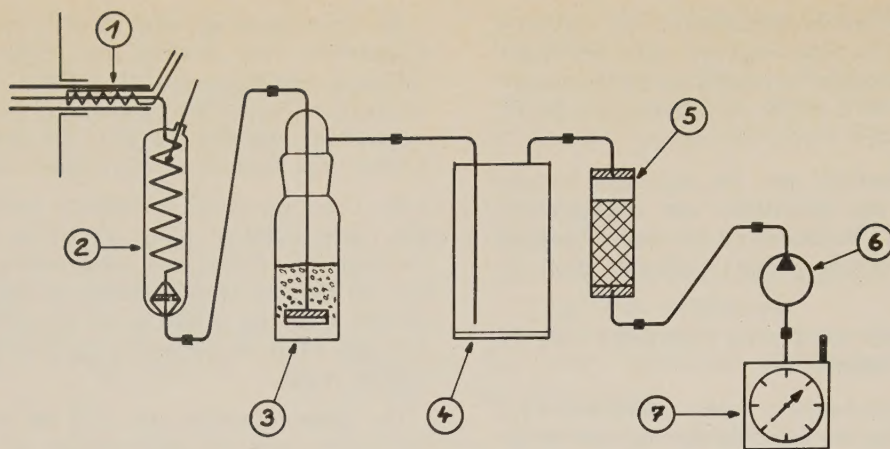


FIG. 1. — Schéma de l'appareil pour doser SO_2 et SO_3 dans les fumées.

- 1) Sonde de prélèvement, maintenue dans le conduit de fumée;
- 2) condenseurs de H_2SO_4 régulé à $80/100^\circ\text{C}$;
- 3) absorbeurs de dioxyde de soufre, contenant de l'eau oxygénée à 10 %;

- 4) condenseurs de buées;
- 5) sécheurs garnis de silicagel;
- 6) pompe;
- 7) compteur à gaz.

Les résultats obtenus et leur reproductibilité sont satisfaisants :

L'erreur relative est de 3 % sur l'analyse du SO_2 et de 5 % sur celle du SO_3 . Sur 100 mesures réalisées, 90 présentent un écart de ± 70 ppm pour le dosage de SO_2 et de ± 2 ppm sur la mesure du SO_3 .

Le dosage de SO_2 et de SO_3 est prépondérante pour suivre le taux de conversion α de SO_2 en SO_3 en fonction de l'excès d'air.

$$\alpha = \frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_2 + \text{SO}_3}$$

α augmente avec l'excès d'air comme le montrent les résultats représentés sur un graphique (fig. 2).

Le taux de conversion α peut dépendre, outre de l'excès d'air, de la forme de la chambre de combustion et du type de foyer (foyer chaud ou froid). Nous précisons que nos essais ont porté sur des foyers froids, les plus courants.

Avec
$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \times p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

et sachant que α est le taux de transformation de SO_2 en SO_3 .

$$\frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_2} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

On déduit :

$$K_p = \frac{1}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} \times \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Les travaux expérimentaux pour la détermination de α dans six générateurs étudiés, de faible

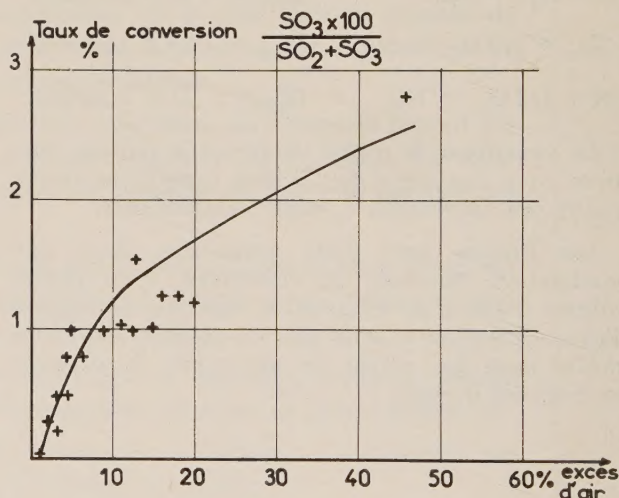


FIG. 2. — Combustion du mazout dans les foyers industriels. Taux de conversion du SO_2 en SO_3 en fonction de l'excès d'air.

moyenne et grande puissance (fig. 2) donnent les résultats suivants :

$\alpha = 0,010$ pour 5 % d'excès d'air.

$\alpha = 0,017$ pour 20 % d'excès d'air.

$\alpha = 0,020$ pour 30 % d'excès d'air.

Soit $K_p = 0,150$.

DIXON et LONGFIELD [7] ont étudié l'équilibre $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ et ont déterminé expérimentalement la formule suivante :

$$\log_{10} K_p = \frac{4956}{T} - 4,678$$

Compte tenu des valeurs du taux de transformation α que l'on a trouvé expérimentalement et de Kp calculé précédemment à partir de ces mesures, on détermine la température d'oxydation de SO_2 en SO_3 en chaudière, à partir de la formule empirique ci-dessus :

$$T = \text{de } 1350 \text{ à } 1400^\circ\text{K.}$$

$$\text{soit } t = \text{environ } 1100^\circ\text{C.}$$

Les températures vraies de flamme d'un brûleur industriel au mazout lourd n° 2 varient de 1100 à 1700 °C, suivant la zone (cœur, bords, base, bout) aussi peut-on penser que la réaction d'oxydation se situe de préférence dans les zones froides de la flamme.

3.2. — Etude et calcul de la température du point de rosée sulfurique théorique des fumées.

Connaissant la valeur expérimentale de Kp , on pourra aisément déterminer $p \text{SO}_3$ dans les fumées en fonction de $p \text{SO}_2$ et $p \text{O}_2$.

On sait que $p \text{SO}_2$ se calcule à partir de la teneur en soufre du combustible et que $p \text{O}_2$ est

déterminé par une mesure du CO_2 dans les fumées. $p \text{SO}_3$ est donc un paramètre important qui va permettre le calcul du point de rosée théorique.

D'après les travaux d'ABEL [8], on traite la vapeur de $\text{H}_2 \text{SO}_4$ comme un gaz idéal et on utilise les pressions partielles à la place des fugacités. On obtient ainsi une équation de la forme :

$$\log_{10} P_s = A + \frac{B}{T} + D \log_{10} T + ET.$$

où T = température en °K.

P_s = pression partielle de l'acide sulfurique à l'état de vapeur en mm de mercure.

Cette équation donnée par ABEL, permet de déterminer la pression partielle de $\text{H}_2 \text{SO}_4$ vapeur en fonction de la température.

ABEL donne également les valeurs des relations A, B, D et E pour des concentrations Cs de l'acide comprise entre 50 et 90 % en poids et des températures de 60 à 220 °C (d'après ABEL).

Ces valeurs sont indiquées sur le tableau II.

En calculant la pression partielle de $\text{H}_2 \text{SO}_4$ en fonction de la température t °C et de la concentration Cs %, on obtient le tableau III.

La tension de vapeur d'eau expérimentale sur les mixtes $\text{H}_2 \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en fonction de t °C et de Cs % est donnée par SOREL [9], BURT [10], BRIGGS [11] et GREENWALT [12]; on en déduit le tableau IV. Il s'avère, à la lecture de ce tableau, que la tension de vapeur de l'eau est nettement supérieure à celle de l'acide sulfurique pour un

TABLEAU II
Valeurs des relations A, B, D et E
pour des concentrations Cs de l'acide comprise
entre 50 et 95 % en poids et des températures
de 60 à 220 °C. (D'après ABEL)

$\text{H}_2 \text{SO}_4$ %	A	$-B \pm 50 \times 10^3$	D	$E 10^{-3}$
50	- 4,7	5,56	5,62	- 4,2
55	+ 3,1	5,59	2,71	- 3,0
60	7,0	5,60	1,76	- 4,5
65	- 5,0	5,00	6,38	- 7,7
70	- 4,8	4,86	6,73	- 9,9
75	+ 29,2	5,62	- 6,73	- 1,2
80	+ 47,1	5,98	- 13,60	+ 2,4
85	+ 45,7	5,54	- 13,65	+ 5,0
90	+ 4,8	4,19	+ 2,46	- 4,8
95	+ 14,6	4,44	- 1,25	- 2,8

TABLEAU III
Pression partielle de H₂SO₄ en fonction de la température t °C et de la concentration Cs %

	60		70		75		80		85		90		95	
t°C	P mmHg	ppmH ₂ SO ₄	P mmHg	ppmH ₂ SO ₄	P mmHg	ppmH ₂ SO ₄	P mmHg	ppmH ₂ SO ₄	P mmHg	ppmH ₂ SO ₄	P mmHg	ppmH ₂ SO ₄	P mmHg	ppmH ₂ SO ₄
80	1,08.10 ⁻⁶	1,43.10 ⁻³	1,21.10 ⁻⁵	1,59.10 ⁻²	5,12.10 ⁻⁵	6,74.10 ⁻²	2,27.10 ⁻⁴	2,99.10 ⁻¹	9,86.10 ⁻⁴	1,3	3,10.10 ⁻³	4,19	7,06.10 ⁻³	9,29
100	6,83.10 ⁻⁶	8,98.10 ⁻³	6,10.10 ⁻⁵	8,03.10 ⁻²	2,34.10 ⁻⁴	3,14.10 ⁻¹	9,73.10 ⁻⁴	1,28	4,06.10 ⁻³	5,34	1,27.10 ⁻²	16,67	2,74.10 ⁻²	36,03
120	35,37.10 ⁻⁶	4,65.10 ⁻²	2,53.10 ⁻⁴	3,33.10 ⁻¹	9,29.10 ⁻⁴	1,22	3,5.10 ⁻³	4,6	1,43.10 ⁻³	18,8	4,31.10 ⁻²	56,67	9,1.10 ⁻²	119,7
140	1,54.10 ⁻⁴	2,02.10 ⁻¹	8,89.10 ⁻⁴	1,17	3,1.10 ⁻³	4,08	1,08.10 ⁻²	14,26	4,4.10 ⁻²	57,86	1,28.10 ⁻¹	168,55	2,65.10 ⁻¹	348,54
160	5,74.10 ⁻⁴	7,55.10 ⁻¹	2,71.10 ⁻³	3,56	9,07.10 ⁻³	11,93	2,97.10 ⁻²	39,04	1,21.10 ⁻¹	159,09	3,39.10 ⁻¹	446,55	6,89.10 ⁻¹	906,01
180	1,88.10 ⁻³	2,47	7,28.10 ⁻³	9,57	2,37.10 ⁻²	31,18	7,30.10 ⁻²	96,08	3,02.10 ⁻¹	397,05	8,13.10 ⁻¹	1069,9	6,16.10 ⁻¹	811,01
200	5,49.10 ⁻³	7,23	1,56.10 ⁻²	23,1	5,61.10 ⁻²	73,82	1,64.10 ⁻¹	215,6	6,93.10 ⁻¹	911,74	5,6.10 ⁻¹	737,5	2,85.10 ⁻¹	375,01

TABLEAU IV
Tension de vapeur sur des mixtes d'acide sulfurique et d'eau en mm Hg.

H ₂ SO ₄ %	60	70	75	80	85	90
t°C						
80	72,3 (Sorel)	25,5 (Sorel)	13,6 (Sorel)	6,2 (Sorel)	0,45 (Sorel)	
100	181,8 (Burt)	67 (Greenwalt)	32 (Greenwalt)	11,4 (Sorel)	4,5 (Briggs)	
120	391,2 (Burt)	153 (Greenwalt)	76,5 (Greenwalt)	35,6 (Greenwalt)	15,37 (Briggs)	
140	585,3 (Burt)	322,7 (Burt)	179,9 (Burt)	85,5 (Greenwalt)	36,3 (Greenwalt)	15,1 (Briggs)
160		582 (Burt)	265,9 (Burt)	172,6 (Sorel)	82 (Briggs)	37,1 (Briggs)
180			510,3 (Burt)	376,2 (Sorel)	246,23 (Briggs)	84 (Briggs)
200						217,2 (Briggs)

1,5-2 % H₂ O

4-5 % H₂ O

10-11 % H₂ O

20-30 % H₂ O

même mélange H₂ SO₄ - H₂O à une température déterminée.

Cette observation nous permet d'établir que :

- la pression partielle du mélange H₂ SO₄ - H₂O peut être déterminée à partir de la pression partielle de l'eau seule ;
- la teneur en SO₃ des fumées est fonction de la concentration de H₂ SO₄ déposé ainsi que de la température de rosée acide.

Ceci nous a permis de tracer les courbes des figures 3 et 4.

Avec le réseau des courbes, on peut déterminer la température du point de rosée sulfurique en

fonction de la pression partielle de l'eau et de SO₃ (H₂ SO₄) dans les fumées.

L'autre réseau de courbes permet de déterminer la concentration Cs de H₂ SO₄ qui se dépose au point de rosée ; ceci en fonction de la pression partielle de SO₃ (H₂ SO₄) dans les fumées.

Des courbes semblables aux nôtres ont été établies par P. MÜLLER [13] et la SHELL [14].

La combustion d'un mazout lourd n° 2 donne des fumées à 10-11 % d'eau (cas le plus général) ; il sera donc aisé de déterminer la température du point de rosée sulfurique, en connaissant uniquement la teneur en soufre du combustible.

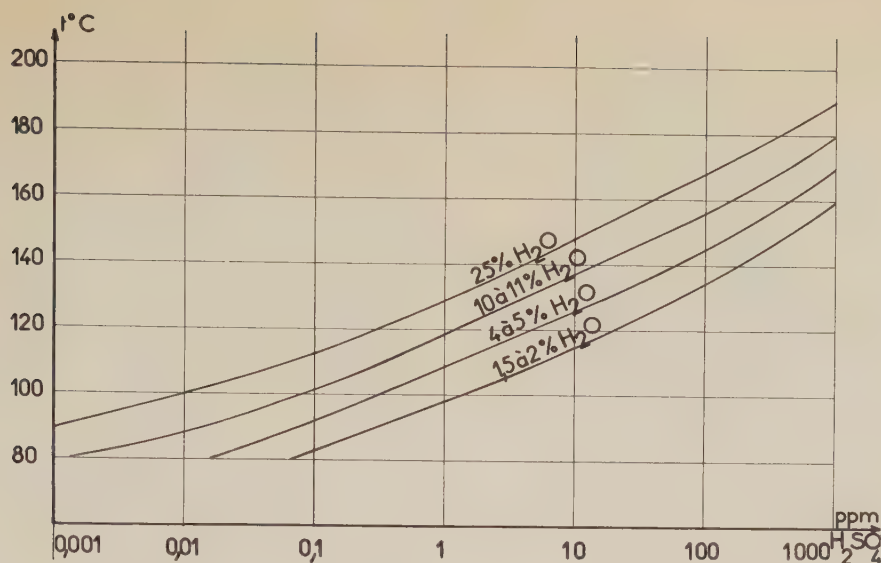


FIG. 3. — Détermination de la température du point de rosée $f(p \text{ SO}_3, p \text{ H}_2\text{O})$.

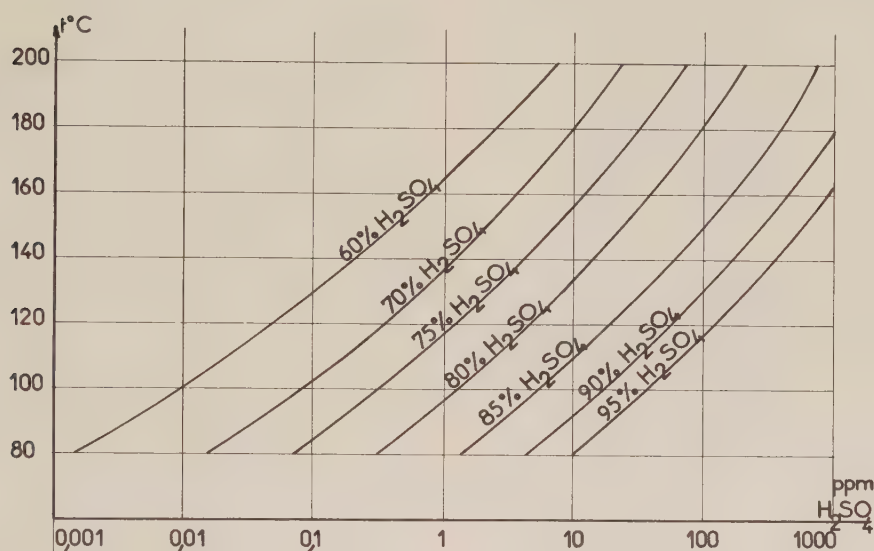


FIG. 4. — Concentrations de H_2SO_4 au point de rosée.

Cette détermination est suffisante à l'échelon industriel. Toutefois, des essais précis de laboratoire (détermination exacte de α dans tous les types de combustion, en chaudières industrielles, domestiques, fours..., test d'efficacité d'un additif au mazout...) nécessiteront la mesure expérimentale de SO_2 et SO_3 .

4. — EVALUATION DE LA CORROSION SULFURIQUE

4.1. — La corrosion sulfurique peut être mesurée empiriquement à l'aide de sondes spéciales en

acier doux ou peu allié, introduites dans le circuit des fumées.

Ces sondes ou sondes de corrosion sont formées par un embout métallique porté dans le circuit des fumées à une température bien déterminée, réglable. L'évaluation de la corrosion se fait en dosant chimiquement le fer dissous par l'acide sulfurique condensé sur la surface métallique de l'embout.

Après avoir expérimenté la sonde B. P. [15] de type classique, nous avons mis au point un modèle voisin, mieux adapté (fig. 5). Cette sonde est terminée par un élément sensible constitué par une demi-sphère creuse en acier doux d'une surface de

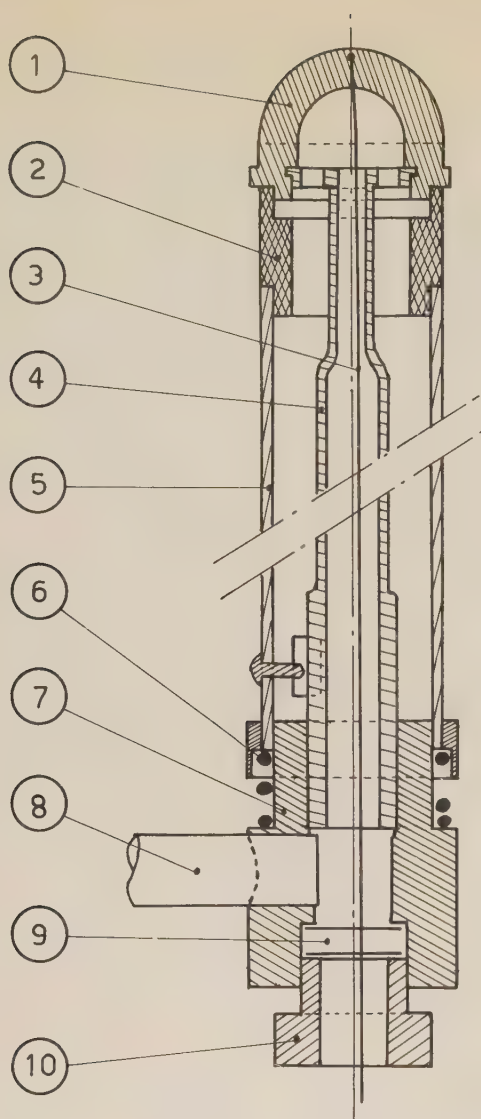


FIG. 5. — Sonde de corrosion. Vue d'ensemble.

1) éprouvette de corrosion; 2) bague isolante; 3) thermocouple; 4) conduit d'air de refroidissement; 5) fourreau; 6) ressort; 7) écrou d'assemblage; 8) arrivée d'air; 9) bourre de Téflon; 10) presse-étoupe.

20 cm² pouvant être refroidie intérieurement par de l'air comprimé; amené par un tube co-axial un thermocouple chromel-alumel soudé le plus près possible de la surface extérieure, permet de contrôler la température de corrosion choisie.

La température de corrosion choisie est réglée au moyen d'un courant d'air comprimé froid à l'intérieur, et vérifiée ou enregistrée à l'aide d'un système thermocouple - potentiomètre - enregistreur. En général, on effectue une série de mesures aux températures de surface suivantes : 80-100-120-140-160 °C. La durée de l'essai de corrosion varie de trente minutes à deux heures en fonction

du degré d'agressivité des fumées. Au bout de ce temps, la sonde est retirée de la veine gazeuse, refroidie à la température ambiante et les produits de la corrosion sont recueillis sur la demi-sphère à l'aide d'eau distillée et d'une brosse en nylon.

Le fer est dosé par complexométrie à l'aide de l'EDTA et d'acide sulfo-salicylique comme indicateur. Le taux de corrosion potentielle est exprimé en gramme de fer par m² et par heure pour une température de surface déterminée.

Les résultats obtenus sur une chaudière multitubulaire de moyenne puissance (dont les caractéristiques de la combustion sont les suivantes : CO₂ 11 à 12 % (30 à 44 % d'excès d'air), indice d'opacité ou indice Bacharach de 4 à 5) pour un mazout lourd n° 2 dont la teneur en soufre est de 1,8 %, montrent que le taux de corrosion croît de 200 à 50 °C. On remarque deux points particuliers; un premier minimum vers 90 °C et un maximum vers 115 °C (fig. 6).

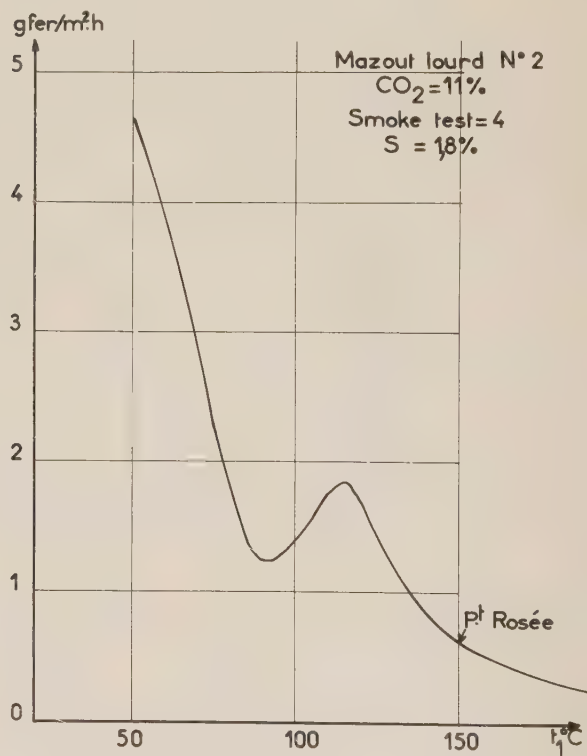


FIG. 6. — Courbe de corrosion.

4.2. — Détermination expérimentale du point de rosée acide.

La méthode directe la plus employée est celle qui utilise la sonde de la British Coal Utilisation Research (BCURA).

Le principe de cet appareil est le suivant :

La surface plane d'un élément en verre pyrex est exposée dans le courant gazeux et refroidie progressivement à l'intérieur par un courant d'air comprimé. A la température du point de rosée, l'acide sulfurique se dépose et l'intensité du courant entre les électrodes de platine soudées sur cette surface plane, croît rapidement.

4.3. — Mesure du courant de corrosion au potentiostat : Etude des courbes intensité-potentiel.

Afin d'expliquer la forme de la courbe de corrosion obtenue à l'aide de la sonde de corrosion, en chaudière, nous avons émis l'hypothèse que c'est de l'acide sulfurique, de plus en plus riche en eau qui se dépose sur les parois de plus en plus froides de la chaudière. Ces concentrations variables de H_2SO_4 déposé engendrent des vitesses de corrosions différentes.

Une étude de la variation du courant de corrosion, mesurée à l'aide d'un potentiostat, en fonction de la concentration de l'acide, a donc été entreprise.

Le milieu de corrosion choisi est, bien entendu, de l'acide sulfurique à différentes concentrations (de 0 à 95 %) car nous émettons l'hypothèse que l'intensité de corrosion de l'acide sulfurique varie en fonction de sa concentration, tout comme cette dernière varie en fonction de la température du point de rosée.

L'échantillon à étudier (acier doux A 42) est enrobé dans du téflon puis poli jusqu'à l'alumine. La géométrie et la surface de l'échantillon sont parfaitement définies : $S = 0,25 \text{ cm}^2$.

L'étude du comportement de l'échantillon vis-à-vis de la solution sulfurique se fait en utilisant un potentiostat permettant de maintenir automatiquement constante la différence de potentiel entre cet échantillon et une électrode de référence (Ag/AgCl) et de faire varier cette différence de potentiel à une allure bien définie (2 000 mV/heure).

Un millivoltmètre permet de mesurer la différence de potentiel entre le métal étudié et l'électrode de référence (électrode à Ag/AgCl, KCl Moraire, dont le potentiel par rapport à l'électrode à hydrogène est de -220 mV). Le courant débité entre l'échantillon et une électrode auxiliaire en platine est mesuré au moyen d'un milliampère-mètre.

Le schéma théorique est présenté à la figure 7.

Afin de pouvoir comparer rationnellement la courbe de corrosion obtenue à l'aide de la sonde, dans une chaudière et la corrosion d'une électrode de même métal dans l'acide sulfurique, il est nécessaire d'opérer à des températures similaires.

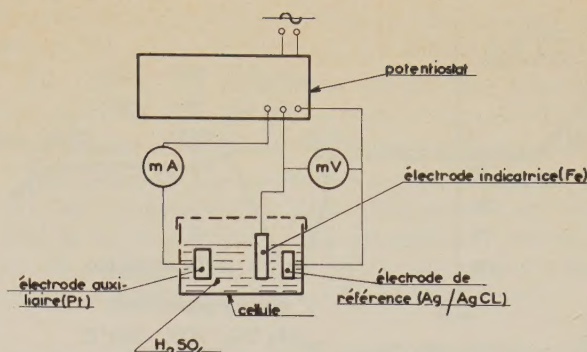


FIG. 7. — Schéma de principe du potentiostat.

Ces températures sont extraites des travaux de SOREL [9], BURT [10], BRIGGS [11] et GREENWALT [12] et correspondent à la concentration de H_2SO_4 qui se dépose sous une pression partielle de vapeur d'eau de $76 \pm 8 \text{ mm}$ de mercure.

Cette pression partielle de vapeur d'eau est celle qui existe dans les fumées de combustion du mazout lourd n° 2 (10 à 11 % d'eau en volume).

La conception et la réalisation de la cellule à trois électrodes a demandé beaucoup de mises au point successives.

Les deux électrodes :

- auxiliaire : platine ;
 - indicatrice : acier doux A 42 enrobé dans une gaine étanche de téflon, de $0,25 \text{ cm}^2$ de surface et polie jusqu'à l'alumine ;
- sont placées dans un réacteur muni d'un réfrigérant à reflux, d'un thermostat, d'un thermocontact et d'un agitateur, comme le montre la figure 8.

L'électrode de référence (Ag/AgCl) est à l'extérieur afin de ne pas être perturbée par l'acide sulfurique chaud ; un pont capillaire de KCl la relie à la cellule.

Les courbes obtenues comportent les quatre régimes caractéristiques (partie cathodique, attaque,

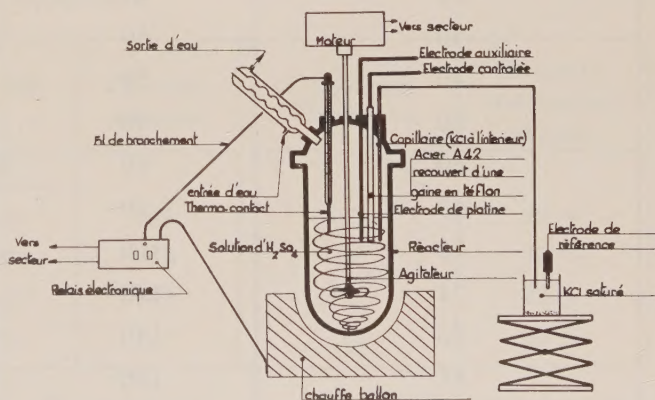


FIG. 8. — Schéma de montage de la cellule de corrosion.

On remarque de suite les points particuliers :

- 65 % de H_2SO_4 ($\approx 90^\circ C$) où la corrosion est minimale;
- 75 % de H_2SO_4 ($\approx 120^\circ C$) où la courbe de corrosion présente un maximum;
- 80-90 % de H_2SO_4 ($130-180^\circ C$) où l'on trouve généralement la majorité des points de rosée sulfurique dans les chaudières qui brûlent du mazout lourd n° 2;
- moins de 65 % de H_2SO_4 ($< 90^\circ C$) où la corrosion est très vive.

Comme nous l'avons montré, c'est de l'acide sulfurique de concentration décroissante qui se dépose sur les parois de plus en plus froides de la chaudière. Les expériences et essais de corrosion à l'aide du potentiostat montrent clairement que l'acide à 65 % de H_2SO_4 présente une agressivité faible vis-à-vis de l'acier doux et qu'à 75 % de H_2SO_4 (vers $120^\circ C$) la vitesse de corrosion est maximale.

On peut estimer qu'à la température de rosée sulfurique des fumées de mazout lourd, la concentration de l'acide sulfurique déposée est toujours comprise entre 80 et 90 %. De plus, on note qu'à 95 % de H_2SO_4 , la corrosion est nulle (auto-passivation).

Remarque importante : la vitesse de corrosion au point de rosée sulfurique est faible. Pour la détermination de la température de l'eau alimentaire à l'entrée des économiseurs des générateurs, il est nécessaire de considérer que le maximum de corrosion se situe à $30-40^\circ C$ en dessous de la température de rosée acide.

6. — CONCLUSION

La condensation de l'acide sulfurique des fumées sur les surfaces froides des générateurs de vapeur provoque des corrosions à basse température.

Le degré d'agressivité de l'acide vis-à-vis de l'acier doux varie en fonction de la concentration de l'acide déposé. Cette concentration suit la loi de l'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire eau-acide sulfurique à 0,1 atmosphère; pression qui représente la pression partielle de la vapeur d'eau dans les fumées.

La teneur en trioxyde de soufre des fumées est directement proportionnelle à la température de rosée sulfurique; cette dernière peut être calculée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] WHITINGHAM (G.). — The oxidation of sulfur dioxide in combustion process. *Third Symposium on Combustion*. Flamme and Explosion Phenomena, p. 453, 1949.
- [2] PASCAL (P.). — *Nouveau traité de chimie minérale*, **XIII**, p. 263, 1960.
- [3] BODENSTEIN (M.) and POHL (W.). — *Zeitschrift für Elektrochemie*, **11**, 373, 1905.
- [4] HEDLEY. — Kinetic study of sulfur trioxide formation in a pilot scale furnace. *CÉGB Conference*, Marchwood 1963. — The mechanism of corrosion by fuel impurities. *Butterworth et Co*, London, 1964.
- [5] CORBETT (B.F.). ARIC (S.C.). — *A.M. Inst. F. B.W.K.*, **14**, 1962.
- [6] DIEHL (H.) and LUKSCH (F.). — *Mitt. V.G.B.*, **92**, p. 366, 1964.
- [7] DIXON (J.K.), LONGFIELD (J.E.). — The theory of the contact sulfuric process. The manufacture of sulfuric acid R.P.C. (New York).
- [8] ABEL (E.). — *J. Physic. Chem.*, **60**, 260, 1946.
- [9] SOREL, — *Z. angew. Chem.*, 272, 1889.
- [10] BURT. — *J. Chem. Soc.*, **85**, 1339, 1904.
- [11] BRIGGS. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **22**, 1275, 1903.
- [12] GREENWALT. — *Indus. Eng. Chem.*, **17**, 522, 1925.
- [13] MÜLLER. — *Chemic. Ing. Techn.* **5**, 345, 1959.
- [14] Thornton Research Centre, Shell research limited, M 219.
- [15] ETOC (P.). — *Industr. Céram. Fr.*, **1**, 584, 1966.



